

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001756

International filing date: 07 February 2005 (07.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-124992
Filing date: 21 April 2004 (21.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.2.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 2 1 日
Date of Application:

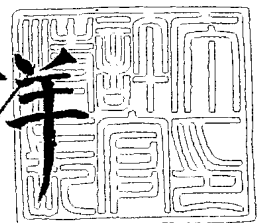
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 2 4 9 9 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 2 4 9 9 2]

出 願 人 ユニマテック株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 7 9 9 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 19968
【提出日】 平成16年 4月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/08
C08K 5/47

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社
内
【氏名】 小野 秀幸

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社
内
【氏名】 銭谷 和彦

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社
内
【氏名】 滋野 弘宣

【特許出願人】
【識別番号】 502145313
【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社

【代理人】
【識別番号】 100066005
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】
【識別番号】 100114351
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006231
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

カルボキシル基含有アクリルエラストマーにチアゾール系化合物を配合してなるアクリル系エラストマー組成物。

【請求項 2】

カルボキシル基含有アクリルエラストマーが脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマーである請求項 1 記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項 3】

チアゾール系化合物がアミン系またはフェノール系老化防止剤と併用された請求項 1 または 2 記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項 4】

加硫剤として多価アミン化合物が配合された請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のアクリル系エラストマー組成物から加硫成形されたアクリル系エラストマー加硫成形品。

【請求項 6】

肉厚が30mm以下の部分を有する請求項 5 記載のアクリル系エラストマー加硫成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリル系エラストマー組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系エラストマー組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性、耐圧縮永久歪特性にすぐれた薄肉加硫成形品を与え得るアクリル系エラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル系エラストマーは、一般に耐熱性、耐圧縮永久歪特性にすぐれているが、酸化劣化により圧縮永久歪値が悪化する。特にガasket、Oリング等の表面から中心部迄の距離が短い薄肉加硫成形品にあっては、圧縮永久歪値の悪化傾向が大きい。カルボキシル基含有アクリルエラストマーは、特に耐圧縮永久歪特性にすぐれていることが知られているが、この場合にあっては酸化劣化による圧縮永久歪値の悪化は免れない。

【0003】

カルボキシル基含有アクリルエラストマーの耐圧縮永久歪特性を改善するために、ジアミン化合物加硫剤と1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7(塩)または1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン(塩)加硫促進剤を併用する方法、さらにこの加硫系に加えてメルカプトベンツイミダゾール類を併用する方法、芳香族ジアミン化合物加硫剤とグアニジン化合物加硫助剤を併用する方法、さらにこの加硫系にベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を併用する方法などが、本出願人によって提案されている。

【特許文献1】特開平11-80488号公報

【特許文献2】特開平11-269336号公報

【特許文献3】特開平11-92614号公報

【特許文献4】特開平11-140264号公報

【0004】

一般に、線径の小さな加硫成形品であるOリング等は、ブロック(JISブロック)状加硫成形品と比べ、耐圧縮永久歪特性に著しく劣り、これは線径の小さな薄肉加硫成形品はブロック状加硫成形品と比べて表面積が大きく、酸化劣化の影響を強く受け易いためと考えられる。このため、上記各特許文献に記載されるような加硫系の選択だけでは、薄肉加硫成形品の耐圧縮永久歪特性の改善が十分に達成されない場合がみられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、カルボキシル基含有アクリルエラストマーの加硫成形品であって、それが薄肉加硫成形品ではあっても、その耐圧縮永久歪特性を改善し得る加硫成形品を与え得るアクリル系エラストマー組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる本発明の目的は、カルボキシル基含有アクリルエラストマーにチアゾール系化合物を配合したアクリル系エラストマー組成物によって達成される。カルボキシル基含有アクリルエラストマーとしては、好ましくは脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマーが用いられ、この組成物は一般に多価アミン化合物加硫剤によって加硫成形される。

【発明の効果】

【0007】

本発明に係るアクリル系エラストマー組成物から加硫成形された加硫成形品は、例えばガasket、Oリング等の肉厚の薄いあるいは線径の細い薄肉加硫成形品であっても、耐熱性および耐圧縮永久歪特性にすぐれており、その耐久性を改善させている。ここでは、アミン系またはフェノール系1次老化防止剤と共に、チアゾール系化合物が2次老化防止

剤として機能しているものと考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

カルボキシル基含有アクリルエラストマーとしては、炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数2~8のアルコキシアリル基を有するアルコキシアリルアクリレートの少くとも1種類とカルボキシル基含有不飽和化合物とを共重合させたものが用いられる。

【0009】

アルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレートが用いられる。一般的に、アルキル基の鎖長が長くなると耐寒性の点では有利となるが、耐油性では不利となり、鎖長が短いとその逆の傾向がみられ、耐油性、耐寒性のバランス上からはエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好んで用いられる。

【0010】

また、アルコキシアリルアクリレートとしては、例えばメトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、n-ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が用いられ、好ましくは2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが用いられる。アルコキシアリルアクリレートとアルキルアクリレートとは、それぞれ単独でも用いられるが、好ましくは前者が100~約60重量%、また後者が0~約40重量%の割合で用いられ、アルコキシアリルアクリレートを共重合させた場合には耐油性と耐寒性のバランスが良好となり、ただしこれよりも多い割合で共重合させると常態物性と耐熱性が低下する傾向がみられるようになる。

【0011】

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、マレイン酸またはフマル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル等のモノアルキルエステル、イタコン酸またはシトラコン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル等のモノアルキルエステル等が挙げられ、好ましくはマレイン酸モノn-ブチルエステル、フマル酸モノエチルエステル、フマル酸モノn-ブチルエステルが用いられる。これら以外にも、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸も用いられる。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は、カルボキシル基含有アクリルエラストマー中約0.5~10重量%、好ましくは約1~7重量%の割合で用いられ、これよりも少ない共重合割合では加硫が不十分となって圧縮永久歪値が悪化し、一方これよりも共重合割合を多くするとスコッチし易くなる。

【0012】

カルボキシル基含有アクリルエラストマー中には、さらに他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、エチレン、プロピレン、ピペリレン、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン等を、約50重量%以下の割合で共重合させることができる。

【0013】

さらに、必要に応じて、混練加工性や押出加工性などを改善する目的で、側鎖にグリコール残基を有する多官能性(メタ)アクリレートまたはオリゴマー、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等のアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、

3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレートをさらに共重合して用いることもできる。

【0014】

カルボキシル基含有アクリルエラストマーは、一般に多価アミン化合物加硫剤によって加硫される。多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、そのカーバメート、ベンゾエートまたはシンナムアルデヒド付加物、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミンまたはそのシンナムアルデヒド付加物、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、p,p'-エチレンジアニリン、m-またはp-フェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(m-またはp-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミンが挙げられ、好ましくは芳香族ジアミン、さらに好ましくはp-位体芳香族ジアミンが用いられる。これらの多価アミン化合物加硫剤は、カルボキシル基含有アクリルエラストマー100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.2~4重量部の割合で用いられ、これよりも少ない割合で用いられると加硫が不十分となり、十分な耐圧縮永久歪特性が得られない。

【0015】

これらの加硫剤と共に、前記の如き加硫促進剤やその他多価アミン化合物加硫剤と併用される種々の加硫促進剤を用いることが好ましい。

【0016】

以上の各成分からなるアクリル系エラストマー組成物中には、カルボキシル基含有アクリルエラストマー100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の割合で用いられる4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)等によって代表されるアミン系またはフェノール系1次老化防止剤に加えて、チアゾール系化合物が2次老化防止剤として配合されて用いられる。

【0017】

チアゾール系化合物としては、例えば2-メルカプトベンゾチアゾール、その亜鉛塩またはシクロヘキシルアミン塩、ジベンゾチアジルスルフィド、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が用いられる。これらのチアゾール系化合物は、カルボキシル基含有アクリルエラストマー100重量部当り約0.05~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の割合で用いられる。配合割合がこれよりも少ないと、所望の耐圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これよりも多い配合割合で用いると、常態物性が低下するようになる。

【0018】

組成物の調製は、以上の各成分に加えて、必要に応じてカーボンブラック、シリカ、グラファイト、クレー等の充填剤、可塑剤、潤滑剤、加工助剤等を適宜添加し、密閉式混練機、ロール等を用いて混練することによって行われ、その加硫は通常のアクリルゴムの加硫条件に従って行われる。

【実施例】

【0019】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0020】

実施例1

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセパラブルフラスコ中に、水

150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部および

エチルアクリレート	10部
n-ブチルアクリレート	48部
2-メトキシエチルアクリレート	40部
モノn-ブチルフマレート	2部

よりなる単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.002部
第3ブチルハイドロパーオキサイド	0.005部

を加え、室温条件下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを、塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してモノn-ブチルフマレート共重合アクリルエラストマーを得た。

【0021】

このモノn-ブチルフマレート共重合アクリルエラストマー100部に、

ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	55部
リン酸エステル系加工助剤 (東邦化学製品フォスファノールRL210)	1部
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	1部
ジ-o-トリルグアニジン	2部
2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5部

を加え、組成物の調製が行われた。組成物の調製は、加硫剤および加硫促進剤を除く各成分をバンバリーミキサで混練した後、加硫剤および加硫促進剤をそこに加え、オープンロールを用いて混練することにより行われた。

【0022】

調製された組成物は、180℃、8分間のプレス加硫および175℃、4時間のオープン加硫(二次加硫)によって加硫され、得られた加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

ムーニー粘度MLmin、スコーチts(125℃): JIS K-6300準拠

常態物性: JIS K-6253、JIS K-6251準拠

圧縮永久歪: JIS K-6262準拠

試料形状29mm径のブロックおよび線径5mmのOリングについて、150℃
-70時間、150時間、300時間、600時間について測定

【0023】

実施例 2

実施例1において、2-メルカプトベンゾチアゾール量が1部に変更された。

【0024】

実施例 3

実施例1において、2-メルカプトベンゾチアゾール量が2部に変更された。

【0025】

実施例 4

実施例2において、2-メルカプトベンゾチアゾールの代りに、その亜鉛塩が同量用いられた。

【0026】

実施例 5

実施例1において、2-メルカプトベンゾチアゾールの代りに、ジベンゾチアジルスルフィドが同量用いられた。

【0027】

実施例 6

実施例2において、2-メルカプトベンゾチアゾールの代りに、ジベンゾチアジルスル

フィドが同量用いられた。

【0028】

実施例7

実施例3において、2-メルカプトベンゾチアゾールの代りに、ジベンゾチアジリジスルフィドが同量用いられた。

【0029】

比較例

実施例1において、2-メルカプトベンゾチアゾールが用いられなかった。

【0030】

以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

表

		実施例							比較 例
測定項目		1	2	3	4	5	6	7	
〔ムーニー粘度、スコーチ〕									
MLmin	(pts)	29	28	27	29	28	28	27	28
Ts	(分)	5.5	5.6	5.9	5.6	5.5	5.4	5.6	5.6
〔常態物性〕									
硬さ	(デュロA)	53	53	53	53	53	53	53	53
100%モジュラス	(MPa)	4.3	4.1	4.2	4.3	4.2	4.3	4.4	4.2
引張強さ	(MPa)	8.8	9.0	8.4	9.1	9.3	9.0	9.2	8.8
伸び	(%)	205	215	210	200	205	200	210	210
〔圧縮永久歪〕									
ブロック	70時間(%)	9	8	8	9	9	8	8	9
	150時間(%)	13	11	11	13	14	12	11	13
	300時間(%)	17	16	15	20	18	16	16	18
	600時間(%)	26	24	23	26	25	24	24	25
Oリング	70時間(%)	17	17	16	19	19	17	17	18
	150時間(%)	24	23	23	24	24	24	23	25
	300時間(%)	35	32	30	38	35	33	32	38
	600時間(%)	54	49	46	52	55	50	49	60

【産業上の利用可能性】

【0031】

本発明に係るアクリル系エラストマー組成物は、ガスケット、Oリング、パッキン、ホス等の加硫成形材料として好適に用いられ、特に肉厚の薄いガスケット、例えばエンジン用ヘッドカバーガスケットや線径の細いOリング等、肉厚が30mm以下(あるいは加硫成形品中央部から表面迄の距離が15mm以下)の部分に有する薄肉加硫成形品の加硫成形材料として好適に用いられる。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】カルボキシシル基含有アクリルエラストマーの加硫成形品であって、それが薄肉加硫成形品ではあっても、その耐圧縮永久歪特性を改善し得る加硫成形品を与え得るアクリル系エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】カルボキシシル基含有アクリルエラストマーにチアゾール系化合物を配合したアクリル系エラストマー組成物。カルボキシシル基含有アクリルエラストマーとしては、好ましくは脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマーが用いられ、この組成物は一般に多価アミン化合物加硫剤によって加硫成形される。

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成16年 4月28日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-124992
 【補正をする者】
 【識別番号】 502145313
 【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100066005
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 俊夫
 【電話番号】 03-3760-7881
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0 0 2 2
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【0 0 2 2】

調製された組成物は、180℃、8分間のプレス加硫および175℃、4時間のオープン加硫（二次加硫）によって加硫され、得られた加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

ムーニー粘度MLmin、スコーチts(125℃)：JIS K-6300準拠

常態物性：JIS K-6253、JIS K-6251準拠

圧縮永久歪：JIS K-6262準拠

試料形状29mm径のブロックおよび線径5mmのOリングについて、150℃
 -70時間、300時間、600時間について測定

【手続補正2】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0 0 3 0
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【0 0 3 0】

以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

		表							比較 例
測定項目		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	
〔ムーニー粘度、スコーチ〕									
MLmin	(pts)	29	28	27	29	28	28	27	28
Ts	(分)	5.5	5.6	5.9	5.6	5.5	5.4	5.6	5.6
〔常態物性〕									
硬さ	(デュロA)	53	53	53	53	53	53	53	53
100%モジュラス	(MPa)	4.3	4.1	4.2	4.3	4.2	4.3	4.4	4.2
引張強さ	(MPa)	8.8	9.0	8.4	9.1	9.3	9.0	9.2	8.8
伸び	(%)	205	215	210	200	205	200	210	210
〔圧縮永久歪〕									
ブロック	70時間(%)	9	8	8	9	9	8	8	9
	300時間(%)	17	16	15	20	18	16	16	18
	600時間(%)	26	24	23	26	25	24	24	25
Oリング	70時間(%)	17	17	16	19	19	17	17	18

300時間(%)	35	32	30	38	35	33	32	38
600時間(%)	54	49	46	52	55	50	49	60

特願 2 0 0 4 - 1 2 4 9 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 2 1 4 5 3 1 3]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 - 1 2 - 1 5
氏 名	ユニマテック株式会社